

PRODUCTION OF ARYLENE SULFIDE POLYMER

Publication number: JP63243133 (A)

Also published as:

Publication date: 1988-10-11

EP0280271 (A2)

Inventor(s): GAI SENATOA; UEIITEE UEIDO SHIYAN; KENESU DOUEIN GOOTSU

EP0280271 (A3)

CA1312410 (C)

Applicant(s): PHILLIPS PETROLEUM CO

Classification:

- international: C08G75/02; C08G75/00; (IPC1-7): C08G75/02

- European: C08G75/02B6; C08G75/02B12D; C08G75/02B14B

Application number: JP19880034926 19880217

Priority number(s): US19870017948 19870224

Abstract not available for JP 63243133 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0280271 (A2)

Arylene sulfide polymers which can be linear, branched or modified are prepared by a process which comprises the steps of: a) admixing a sulfur source and a cyclic organic amide in the presence of water to form an aqueous admixture wherein the molar ratio of the sulfur source to the cyclic organic amide is at least about 0.6:1 to about 1:1; b) dehydrating said aqueous admixture to form a dehydrated admixture; c) admixing with said dehydrated admixture at least one polymerizable halo-substituted aromatic compound to form a polymerization mixture; d) subjecting the polymerization mixture to polymerization conditions effective to produce the arylene sulfide polymer; and 3) recovering the arylene sulfide polymer.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 公開特許公報 (A) 昭63-243133

⑪ Int. Cl. 4
C 08 G 75/02識別記号
NTW
厅内整理番号
8016-4-3

⑪ 公開 昭和63年(1988)10月11日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全9頁)

⑩ 発明の名称 硫化アリーレン重合体の製法

⑪ 特 願 昭63-34926

⑪ 出 願 昭63(1988)2月17日

⑩ 优先権主張 ⑪ 1987年2月24日⑪米国(U.S.)⑪17948

⑩ 発明者 ガイ・セナトア アメリカ合衆国テキサス州ボーガー, アドープ・トレイル
11エイ⑩ 発明者 ウエイター・ウェイ
ド・シャン⑩ 発明者 ケネス・ドウエイン・
ゴーヴ⑩ 出願人 フィリップス・ペトロ
リウム・カンパニー

⑩ 代理人 弁理士 湯浅 茂三 外4名

男 細 骨

て重合せしめ:

1. [発明の名称]

硫化アリーレン重合体の製法

2. [特許請求の範囲]

(1) 硫化アリーレン重合体の製法において:

a) 少なくとも一つの硫黄源と少なくとも一つの硫化物有機アミドからなる化合物を水の存在下に混合して、該硫黄源対該硫化物有機アミドのモル比が少なくとも約1:6:1から約1:1までの水性混合物を形成し;

b) 該水性混合物を脱水して脱水性混合物となし;

c) 該脱水性混合物に、ジハロ置換芳香族化合物を有するボリハロ置換芳香族と1分子当たり3~6個のハロゲン原子を有するボリハロ置換芳香族との混合物からなる所から選ばれた少なくとも一つの重合可能なハロ置換芳香族化合物を混合して重合混合物となし;

d) 該重合混合物を、硫化アリーレン重合体を含む混合物を脱するのに有効な重合条件下において

a) 硫化アリーレン重合体を回収する;

工程からなる前記硫化アリーレン重合体の製法。

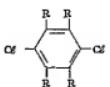
b) 該水性混合物が、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属カルボン酸塩からなる群から選ばれた少なくとも一つの化合物を更に含む有機硫酸の範囲第1項記載の方法。

c) 該硫酸がアルカリ金属水酸化物を包含する特許請求の範囲第1項記載の方法。

d) 該水性混合物が少なくとも一つのアルカリ金属カルボン酸塩を更に含む有機硫酸の範囲第3項記載の方法。

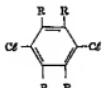
e) 該アルカリ金属水酸化物が硫化ナトリウムであり、該アルカリ金属カルボン酸塩が硫酸ナトリウムであり、そして該硫化物有機アミドがN,N-エチレンジビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、ビロリドン、カプロラクタム、N-エカルカプロラクタム、N-メタルカプロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれたものである各特許請求の範囲第4項記載の方法。

(b) 族ハロ置換芳香族化合物が p -ジクロロ置換芳香族化合物並びに p -ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有する p -ジクロロベンゼン、 p -ジクロロベンゼン及びアルキル置換 p -ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で0～約1.0モルバーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族化合物を含むことを特徴とし、かつ該現状有機アミドが N 、 N' -エチレンジビロリドン、 N -メチル-2-ビロリドン、ビロリドン、カブロラクタム、 N -エチルカブロラクタム、 N -メチルカブロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の方法。



(式中、Rは水素または1～4個の炭素原子を有するアルキル基でRの少なくとも一つは水素では

ゼン、 p -ジクロロベンゼン及びアルキル置換 p -ジクロロベンゼンの少なくとも一つを合計で約0～1.0モルバーセント含む混合物からなる群から選ばれたジハロ置換芳香族化合物を含むことを特許請求の範囲第10項記載の方法。



(式中、Rは水素又は1～4個の炭素原子を有するアルキル基で、Rの少なくとも一つは水素ではない。)

(d) 該現状有アルカリ金属水酸化物であり、該現状有機アミドが N -メチル-2-ビロリドンであり、そして該 p -ジクロロ置換芳香族化合物が p -ジクロロベンゼンである特許請求の範囲第11項記載の方法。

(e) 族重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と1分子当り3～6個のハロゲン原子を有するボリハロ置換芳香族化合物との混合物からなる特許請求の範囲第5項記載の方法。

ない。)

(f) 族重合可能なハロ置換芳香族化合物がジハロ置換芳香族化合物と1分子当り3～6個のハロゲン原子を有するボリハロ置換芳香族化合物との混合物からなる特許請求の範囲第5項記載の方法。

(g) 族ジハロ置換芳香族化合物が p -ジクロロベンゼンであり、該ボリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第7項記載の方法。

(h) 該表面層がアルカリ金属水酸化物と酸化水素からなる特許請求の範囲第2項記載の方法。

(i) 該現状有機アミドが N 、 N' -エチレンジビロリドン、 N -メチル-2-ビロリドン、ビロリドン、カブロラクタム、 N -エチルカブロラクタム、 N -メチルカブロラクタム及びそれらの混合物からなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の方法。

(j) 族重合可能なハロ置換芳香族化合物が p -ジクロロ置換芳香族化合物並びに p -ジクロロ置換芳香族化合物に下記式を有する p -ジクロロベン

ン原子を有するボリハロ置換芳香族化合物との混合物である特許請求の範囲第1項記載の方法。

(k) 該表面層がアルカリ金属水酸化物であり、該現状有機アミドが N -メチル-2-ビロリドンであり、該ジハロ置換芳香族化合物が p -ジクロロベンゼンであり、そして該ボリハロ置換芳香族化合物がトリクロロベンゼンである特許請求の範囲第13項記載の方法。

(l) 該アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第12項記載の方法。

(m) 该アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第14項記載の方法。

5.【発明の詳細な説明】

本発明は芳香族化合物から重合体を製造する方法に関する。一つの面では、本発明は酸化アリレン重合体を製造する方法に関する。別の面では、本発明は液状の、または核分離した酸化アリレン重合体の製造方法に関する。更に別の面では、本発明は改質された酸化アリレン重合体の製造方法に関する。

ボリハロ酸化化合物を活性有機酸中でアルカリ金属酸化物と反応させて酸化アリ-レン重合体を製造する基本的な方法が米国特許第3,545,129号明細書に開示されている。それ以来、このようにして製造された酸化アリ-レン重合体の溶融温度を修正し、またはコントロールする方法を提供しようと莫大な研究がなされた。例えば、低い溶融温度の、核分離した酸化アリ-レン重合体を提供する為に、1分子当たり2個以上のハロゲン置換基を有するボリハロ酸化芳香族化合物の使用が行われるようになつた。そのような方法の一つが米国特許第4,116,947号明細書に開示されている。それに加えて、アルカリ金属カルボン酸塩の使用は、それを使用せずに同じような重合方法で得られたものと比べて、より高分子量で、又それに相当してより低い溶融温度の改質された酸化アリ-レン重合体を製造する方法を提供した。そのような方法が米国特許第5,919,177号明細書に開示されている。

酸化アリ-レン重合体を使用することのできる

体の優化する速度とは逆の関係にある。従って高い"酸化速度"値を持つ重合体は低い"酸化度"値を持つ重合体よりゆっくりと優化する。重合体の熱安定性は相対的なもので、一つの重合体を他の重合体と比較して決定される。もっと詳しく云えれば、熟成した初期分子量を持つ重合体に対して"酸化速度"値が大きければ大きいほど、その重合体は他の重合体に比べて熱安定性が高い。

酸化アリ-レン重合体に改質された熱安定性を与える試みの中で、当該技術分野で多様な方法が用いられてきた。例えば、酸化アリ-レン重合体の安定性を改善する試みの中で種々のタイプの酸加熱が用いられた。しかしながら、これらの方法は必ずしも常に成功したとは云えず。加えられた安定剤添加物の余分の費用等といった色々な不利の面もある。最初の中には最終の酸化アリ-レン重合体恒温槽の物理的性質に悪影響を及ぼすものがあり、これは明らかに不利であろう。このような試みで酸化アリ-レン重合体、特に酸化アリ-レン重合体と呼ばれる重合体の熱安定性を改

善用意の適用範囲が多様であることが、低下した溶融温度を持つ上述の枝分れした、または改質された酸化アリ-レン重合体を提供する方法並びに非常に高い溶融温度を持つ凝状の酸化アリ-レン重合体の製造方法の必徴性の根柢にある重要な因子となつた。

酸化アリ-レン重合体の別の重要な性質は、重合体の熱的安定性に優るものである。この熱的安定性の有無は酸化アリ-レン重合体が、高熱で相当時間に亘って保持されるプロセス中非常に重要なものとなり得る。その適用例に対しても、酸化アリ-レン重合体が相対的に高熱の熱安定性を持つことが重要である。酸化アリ-レン重合体の熱安定性の度合を測定するのに非常に便宜な方法は、重合体を指定したある時間に亘って、指定した温度に加熱した後、その重合体の溶融温度の変化を観察することであった。指定された加熱時間の後で決定された重合体の溶融温度は"酸化速度"(cure rate)"と云う名前で呼ばれた。ここに記述する方法で決定された"酸化速度"は重合

する為に他の手段が望まれる。

既述アリ-レン重合体の製造におけるように高熱な反応体を伴う重合方法には常に改質が望まれる。そのような場合に酸化アリ-レン重合体の製造コストを、それ相応に引き下げる様にするには改質塩一回の原料充填に対する重合体の収量を出来る限り改善することが非常に望ましい。

酸化アリ-レン重合体の製造の典型的な方法は一枚に伊達酸化で酸根からなる水溶の不純物を含む酸性子状の固体の重合体を分離する操作を伴つて、この伊達酸化は任意の種類酸の他の初期分離の中で行われるか又は重合体から水溶性の不純物を洗い出す為に例えば水の如き液体を使用した一過性製造工程の中で行われる。そのような伊達酸化は時間もかかり、その為酸化アリ-レン重合体の製造方法としては高価なものにつく。従って、酸根から酸性子状の酸化アリ-レン重合体を分離する時の伊達酸化の改善もまた高価に望ましい。

従って、最初の、あるいは枝分れした、あるいは改質された硬化アリ-レン重合体を高い反応率で製造するための方法を提供するのが、本発明の一つの目的である。陰離子性の重合体が液相から高い遮蔽度で分離されるよう改質アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の他の目的である。高圧の熱安定性を持つ改質アリ-レン重合体の製造方法を提供するのが、本発明の更に別の目的である。

本発明によれば、最初の、あるいは枝分れした、あるいは改質型の改質アリ-レン重合体を製造する方法が提供され、この方法は次の工程からなる：

a) 少なくとも一つの試験器と少なくとも一つの環状有機アミドを水の存在下に混合して、試験器と試験状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6:1から約1:1までの水性混合物を作り；
 b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；
 c) 脱水混合物を少なくとも一層の重合可能なヘロジ換芳香族化合物と混合して重合混合物を作り；
 d) 重合混合物を、改質アリ-レン重合体を

工程にジヘロジ換芳香族化合物と並んで分子量り5~6個のヘロジ換アミノ基を有するボリヘロジ換芳香族化合物が使用される。この具體例では枝分れした改質アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の別の具體例では、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属のカルボン酸塩が添加される。この具體例によれば低下した溶媒揮発を持った改質された改質アリ-レン重合体が高収率で製造される。

本発明の更に別の具體例においては、上述の方法のa) 工程の水性混合物にアルカリ金属カルボン酸塩が添加され、上述の方法のc) 工程にジヘロジ換芳香族化合物と共に分子量り5~6個のヘロジ換アミノ基を有するボリヘロジ換芳香族化合物が添加される。発明のこの具體例によれば、低下した溶媒揮発を有する枝分れした改質化アリ-レン重合体が高収率で得られる。

上述した発明の種々の具體例からも分かるように、本発明によって重合体収率、重合体の熱安定性および重合体の遮蔽度の点で改質された各種

生成させるのに有効な混合条件下に混合させ、そして：e) 改質アリ-レン重合体を回収する。

本発明の一つの具體例において、次の各工程からなる改質化アリ-レン重合体の調製方法が提供される：a) 少なくとも一つの試験器と少なくとも一つの環状有機アミドを水の存在下に混合して、該試験器と該環状有機アミドのモル比が少なくとも約0.6:1から約1:1までの水性混合物を作り；b) 該水性混合物を脱水して脱水混合物となし；c) 脱水混合物を少なくとも一つのジヘロジ換芳香族化合物と混合して重合混合物を作り；d) 重合混合物を、改質アリ-レン重合体を含む混合物を生成させるのに有効な重合条件下に重合し、そして；e) 改質化アリ-レン重合体を回収する。このようにして高収率で作られた改質アリ-レン重合体は相対的に高い遮蔽度と高圧の熱安定性を有する。そのような重合体は電子部品の封入と云うような用途と技術成膜物の形成に特に有用である。

本発明の別の具體例では、上述した方法のe)

の改質アリ-レン重合体を製造することができます。上述の如く、過量な試験器と環状有機アミドのモル比を抑制するに云うて簡便な手段によって、それから種々の改質がもたらされるとは予想しないことであった。

過量な試験器として設立し得る化合物の群には、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属水酸化物および強化水素がある。

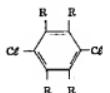
本発明の方法に用いることができるアルカリ金属酸化物としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、酸化セシウム及びそれらの混合物が含まれる。アルカリ金属酸化物は無水体、水和物または水溶性混合物として用いることができる。本発明に使用される好ましいアルカリ金属酸化物は酸化ナトリウムである。本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属水酸化物には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム及びそれらの混合物がある。本発明に使用するに適した好ましいアルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムである。

価資源としてアルカリ金属化合物を用いる時は、それと一緒にアルカリ金属水酸化物を使う必要はない。しかししながら、他の适当的な資源に対しては、これらの種々の資源と同時にアルカリ金属水酸化物を併用することが望ましい。本発明に従って用いられるアルカリ金属水酸化物に対しては、アルカリ金属水酸化物とアルカリ金属水酸化物のモル比は約0.3:1から約4:1まで。好ましくは約1.4:1から約2:1までである。本発明に従って水系を用いる時は、アルカリ金属水酸化物と水酸化水素のモル比は約1.5:1から約5:1まで。好ましくは約1.4:1から約2:1までである。

本発明に従って用いることができるアルカリ金属水酸化物には、水酸化ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムと水酸化セシウムがある。水酸化ナトリウムが本発明に従って用いるのに適した好ましいアルカリ金属水酸化物である。

本発明の種々の具体例の中で用いられる環状有

も一つを合計で0-約10モルパーセント含む組合物からなる群から選ばれる。



(式中、Rは水素または1~4個の炭素原子を有するアルキル基で少なくともRの一つは水素ではない。)適当なジヘロ置換芳香族化合物の例としては、p-ジクロロベンゼン、p-ジプロモベンゼン、p-ジヨウドベンゼン、1-クロロ-4-ブロモベンゼン、1-クロロ-4-ヨウドベンゼン、1-ブチル-4-エチル-2,5-ジプロモベンゼン、2,5-ジクロロトルエン、2,5-ジクロロ-p-キシレン、1-エチル-4-イソブロミム-2,5-ジプロモベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジクロロベンゼン、1-エチル-3-ブチル-

メチドは、使われる反応基と反応圧力に応じて実質的に液体でなければならない。環状有機アミドは分子当たり5~約12個の炭素原子を持つことができる。幾つかの適当な環状有機アミドの具体例としては、N-N'-エチレンジビロリドン、N-メチル-2-ビロリドン、ビロリドン、カブロラクタム、N-メチルカブロラクタム、N-エチルカブロラクタムとそれらの混合物がある。N-メチル-2-ビロリドンが、本発明で用いられる好ましい環状有機アミドである。

本発明に従って用いられる環状のヘロ置換芳香族化合物は、分子当たり6~約22個の炭素原子を有するジヘロ置換芳香族化合物及びジヘロ置換芳香族化合物と分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有するボリヘロ置換芳香族化合物との混合物からなる群から選ばれる。好ましくは、ジヘロ置換芳香族化合物はp-ジクロロ置換芳香族化合物及びp-ジクロロ東置換芳香族に下記式を有するm-ジクロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン及びアルキル置換p-ジクロロベンゼンのうち少なくとも

2,5-ジクロロベンゼン、1-エチル-2,5-ジヨウドベンゼン、1-ブチル-2,5-ジクロロベンゼン、1,2,4,5-テトラブチル-3,6-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン及びo-ジクロロベンゼンがある。

分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有し、本発明の方法で用いることのできるボリヘロ置換芳香族化合物は式 $R^1_x R^2_y$ によって表わすことができる。ここで、各Xは炭素、異素。炭素からなる群から選ばれ。ヨは3~6の整数であり、R¹は個数nの多価芳香族基で、R²中の炭素原子の総数が6~約16の範囲にあるとして最高で約4のメチル置換基を持ち得る。

分子当たり5~6個のヘロゲン原子を有し、本発明の中で用いられるに適当なボリヘロ置換芳香族化合物の例としては、1,2,3-トリクロロベンゼン、1,2,4-トリクロロベンゼン、1,3-ジクロロ-5-ブロモベンゼン、1,2,4-トリヨードベンゼン、1,2,3,5-テトラブロモベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、1,3,5-トリクロロ-

2,4,6-トリメチルベンゼン、2,2'、4,4'-テトラクロロビフェニル、2,2'、5,5'-テトラヨードビフェニル、2,2'、6,6'-テトラブロモ-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル、1,2,3,4-テトラクロロナフタレン、1,2,4-トリクロモ-6-メチルナフタレンとそれらの混合物がある。本発明の方法の中で用いることができるアルカリ金属カルボン酸塩は式 R^1CO_2M によって表わすことができる。ここで R^1 はアルキル、シクロアルキル、アリール及びそれらの組合せ。例えばアルキルアルキル、アルキルシクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アリールアルキル及びアリールシクロアルキルから選ばれるヒドロカルビル-基であり、該ヒドロカルビル-基は1-約2.0個の炭素原子を有し、Mはリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム及びセシウムからなる群から選ばれたアルカリ金属である。好ましくは R^1 が1-約6個の炭素原子を有するアルキル基またはフェルト基であり、Mはナトリウムである。もしも似むならば、アルカリ金属カルボン酸塩を水

混合物成形の存在の有無に依存して可逆性変動する。一般的には、モル比は約0.002:1から約0.14:1まで、好ましくは約0.01:1から約0.012:1の範囲にあるだろう。アルカリ金属カルボン酸塩(若し使われたとして)と該酸性原とのモル比もまた広範囲に亘って変化し得るが、一般的には約0.05:1から約1.5:1までで、好ましくは約0.1:1から約0.8:1の範囲にあるだろう。前に挙げた如く、該適当な酸性原と該状態換アミドのモル比は、本発明では少なくとも約0.6:1から約1:1までの範囲にあるだろう。

重合の行われる温度は広い範囲に亘って変化し得るが、一般的には約2.5℃から約45.0℃まで、そして好ましくは約2.40℃から約55.0℃までの範囲であろう。反応時間は約10分から約72時間までそして好ましくは約1時間から約8時間までの範囲である。必要な圧力は混合物のヘロ撲換芳香族化合物とは次の有機アミドを液相中に保ち、またその中に酸性原を保持するのに十分で

あるとして、あるいは液相として、又は水分散体として使うことができる。本発明の方法で用いることのできる幾つかのアルカリ金属カルボン酸塩の例を挙げると、前記リチウム、前記ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオニ酸ナトリウム、2-メチルプロピオニ酸リチウム、酢酸ルビジウム、古耳酸リチウム、癸酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウム-4-フェニルシクロヘキサンカルボン酸塩、ヘキサン酸セシウム及びそれらの混合物がある。前記ナトリウムが好ましいアルカリ金属カルボン酸塩である。

ジメチル換芳香族化合物と該適当な酸性原とのモル比は混合により若干変動することがあるが、一般に約0.8:1から約2:1まで、好ましくは約0.75:1から約1.5:1までの範囲に在る。分子量約3-6個のヘロゲン原子を持つボリヘロ撲換芳香族化合物と該酸性原のモル比もまた一般に該ボリヘロ撲換芳香族化合物のヘロゲン含量と、またアルカリ金属カルボン酸塩のような他の反応

ありえずではない。

本発明の種々の具体例によって製造される液化アリーレン重合体は慣用の手順によって反応混合物から分離することができる。例えば重合体を減圧して水で洗浄するか、又は反応混合物を水で希釈してから次いで水で洗浄し、重合体を水洗する。

本発明の種々の具体例によって調製される液化アリーレン重合体は、充填剤、澱粉、糊剤、増量剤及び他の重合体等とブレンドすることができる。液化アリーレン重合体は、例えば無酸素含有气体の存在下に最高48.0℃までの温度下で加熱する等の手段によって、蒸発せたり、及び/または速報反応反応させることによって硬化させるとができる。これらの液化アリーレン重合体は、注入技術、フィルム、モールド製品、糊剤、カーバ化用組成物等の製造に広い用途がある。

実施例

当該技術に熟練した人達に本発明を更に良く理解させる目的を助けるようとする努力の中で実施例が提供されるが、これらの実施例によって本発明の合

理的な疑問が不当に削除されるものではない。ここに記された各別々の反応体、反応条件、モル比等々はすべて我々の発明を具体的でもって説明する為のものであり、発明の合理的且つ適切な範囲を限定するものではない。

実験例 1

ボリ(フェニレン硬化物)(PPS)の調製の為に90ガロン容の攪拌機(400 rpm)付き反応釜の中で一連の重合実験を行なった。これらの実験に対する重合の過方を下に示す。

反応過方	
N-メチル-2-ピロリドン(NMP)	249
冰結化ナトリウム(NaOH) ^[a]	1.020~1.063
冰結化ナトリウム(NaSH) ^[b]	1.048~1.053
p-ジクロロベンゼン(p-DCB)	1.061~1.075
注(a) 5.0353重合度のNaOH水溶液として使用。 注(b) 5.8977重合度NaSHと0.317重合度の Na ₂ Sの水溶液として使用。	

各実験において、NaOHの水溶液とNaSH

の内容物を別の容器に移し、そこで低下した圧力条件下に残るNMPと他の揮発成分を底部からフラッシュさせて回収した。

PPSからなる商標された反応混合物を一度周囲の水槽水で洗浄し、温水(82°C)でゆすぎ。再にもう一度176°Cで脱気した水で洗い、温水でゆすぎ。176°Cで脱気した水で最後の洗浄を行い脱イオンした温水でゆすぎだ。洗浄段階にはPPSストライ-混合槽と水平管路のベルトフィルタ-システムの上のナイロン布用型の伊達布を利用して、水/ゆすぎ液体からPPSを分離した。各実験から得られた洗浄したPPSを乾燥し、下記の方法に従って、押出速度と硬化速度についてサンプル試験を行なった。得られた結果を下記の表1に示す。

ここで用いられる如く、押出速度という術語はASTM D1258。手順B-自動計時流動速度測定法に基づいて溶融窓合体に就いて600°Fで測定された速度測定のこととす。測定には全幅約45mmで直径0.0825±0.0002吋。長さ0.315±0.001吋のオリフィスを用いた。

の水浴槽を予め別の容器の中で混合し、次いで加温(約115°C)した液体混合物を反応釜に入れ。次いで脱水前にNaSH/NMPのモル比が所望レベルに達するようになりのNMPの充分量を含むNMPを反応釜にフラッシュした。次に混合物を脱水工程に掛け、ここで液液比1:1で蒸留する事によって反応釜から水と少少のNMPを除去した。上部からの槽出液の回収は反応釜の温度が167~169°Cに達してから始め。温度253~257°C。蒸留時間84~115分で終了した。底部槽出液の量は7.55~7.93ポンドであった。顶部のNMPを次に重合段階のために反応釜に入れた。

次いで溶融したp-DCBを213~227°Cで反応釜に入れ。反応温度を既定100分掛けて11.6~0.78°C/分の昇温割合で271~274°Cに上げた。次に反応混合物を274°Cで25分間保持した。練熟成分を回収する為、5.4~5.9分間。圧力が69~70 psig となるまで反応釜をガス抜きし、282°Cまで加熱してから反応釜

長さ1.250±0.0002吋のオリフィスを用いた。ここに用いられた如く、練熟温度と空気流量はASTM D1258。手順B-自動計時流動速度測定法に基づいて溶融窓合体に就いて600°Fで測定された速度測定のこととす。測定には全幅約45mmで直径0.0825±0.0002吋。長さ0.315±0.001吋のオリフィスを用いた。

表Ⅰの結果は脱水工程以前に NaSH/NMP のモル比を約 0.55 以上に増加すると著しく増大した硫化速度を持った PPS をもたらすことを示している。

実施例 1

実施例1に記述した重合手順に従って、重合の経りの時点、但し実施例1に記したフラッシュ法によってP-PSを回収するより前の時点で数バッチのサンプルを採取した。サンプルは洗浄し、溶解し、乾燥した。そして重合反応釜の取扱を決定した。得られた結果を下記の表1に示す。

表Ⅲの結果は NaSH/NMP のモル比を、脱水工程以前に 0.42 ～ 0.65 K 増加すると著しく改善された反応収率を持った PPS をもたらすことを示している。

実施例 1

実施例Ⅰに記述した重合手順に従って、フラッシュ法による PPS の回収後、但し回収した PPS の洗浄以前に数バッカのサンプルを採取した。回収された PPS 混合物 (単位分率が PPS で、残り半分は NaCl) の 7.16 g を 210.7 ℃ の水と温度 21 ℃ で混合することによって各サンプルからスラリーを調製した。スラリーを混合し、真空瓶を封鎖した。スラリーを実験用フィルターの上に注ぎ、フィルターを真空瓶に開放し、同時にマイラーを開始した。マイラーはフィルター上にケーブルが形成されるや否ちに結合させた。得られた結果を下記の表Ⅱに示す。

供試の結果は脱水工程の以前に NaSH/NMP のモル比を 0.55 ～ 0.65 に増加させると、改善された加工性を持った PPS が得られる事を示している。

実験例 IV

PPS を調製するために、2000 ガロンの攪拌槽付き反応釜を用いて一連の重合実験を行なった。各実験とも NaOH 水溶液と NaSH 水溶液を別の容器内で予め混合し、次いで加温した液体混合物を反応釜に仕込み、脱水工程において所定の NaSH/NMP のモル比を得るのに十分な NMP を含む残りの NMP を残して脱水槽等にフラッシュした。この混合物を脱水工程に投げてそこで水と少量の NMP を蒸発によって脱水容器から除去した。上部からの離出液の回収を終了後温度が 217 ～ 224 ℃にならままで 44 ～ 57 分に亘って行なった。脱水された混合物を重合用反応釜へ移し、次いで残りの NMP を含む NMP をフラッシュした。

次に溶解した p-DCB を反応釜に入れ、反応

実験 番号	初期反応組成、モル比(モル/モル)				初期反応組成、モル比(モル/モル)		投げ 温度 (℃)
	NaOH	NaSH	NMP	p-DCB	脱水 量	時間 (分)	
10 (a)	10.50	10.47	2.49	10.61	0.42	0.42	7.6
2 (a)	10.50	10.49	2.49	10.61	0.55	0.42	7.6
11 (a)	10.50	10.49	2.49	10.62	0.65	0.42	7.2
12 (a)	10.50	10.49	2.49	10.62	0.70	0.42	6.7

(a) 純脱水
(b) 混合脱水

後の温度を 1.1 ℃/分の割合で 210 ℃から 252 ℃に昇温した。反応混合物の温度を次に 0.56 ℃/分の割合で 254 ℃まで上げ、更にその後 0.72 ℃/分の割合で 274 ℃まで上げた。反応混合物を次に 274 ℃で約 2.5 分間保持した。揮発成分を回収する為、反応釜をガス化し、次いで 282 ℃まで加熱してから反応釜の内容物を別の容器に移した。この時、低下した圧力条件下に残りの NMP と他の揮発成分を貯留からフラッシュさせて回収した。

回収された反応混合物を水洗し脱水した。各実験から得られた洗浄された PPS を乾燥し、前記の方法で用いて各サンプルに就いて押出速度と強化速度の試験を行なった。得られた結果を下記の表に示す。

実験 番号	モル比 NaSH/NMP		押出速度		強化速度(%)
	脱水	重合	押出速度 g/10分間	押出速度 g/10分間	
13	0.575	0.35	5.2	1.4	
14	0.57	0.36	5.2	3.5	
15	0.65	0.35	4.1	2.0	
16	0.65	0.38	7.9	6.2	
17	0.65	0.40	7.8	4.6	

注(a) 強化速度は重合体を乾燥中の内で 264 ℃、6 時間加熱した後で測定した値を示す。

表 IV の結果は脱水工程以前に NaSH/NMP のモル比 0.57 : 1 から 0.65 : 1 を使うと、交容できる押出速度と強化速度の値を持つ PPS の製造に効果があることを示している。

代理人 分國士 事務室 三
(外4名)